

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311390

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

C09D163/00
C09D163/00
C09D 5/00
C09D 5/00
C09D161/06
C09D161/20
C09D201/08

(21)Application number : 07-123491

(71)Applicant : W R GRACE & CO

(22)Date of filing : 23.05.1995

(72)Inventor : NISHIKAWA KATSUE
HAGIWARA YOSHICHI

(54) AQUEOUS COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aq. coating compsn. which is excellent in flavor characteristics, adhesiveness, resistance to boiling water, processibility, or the like, as a metal can coating material.

CONSTITUTION: This aq. coating compsn. is a water dispersion comprising an aq. soln. of a prim. or sec. amine or of an inorg. alkali and a compsn. dispersed therein and contg. (A) an epoxy resin modification which is obtd. by reacting 1 equivalent of an epoxy resin having two terminal groups in the molecule and an epoxy equivalent of 400-5,000 with 1-1.1 equivalents of tert. amine in the presence of water in a solvent and has two terminal quaternary ammonium hydroxide groups; and (B) a carboxylated polymer having an average mol.wt. of 1,000-200,000, an acid value of 50-400 mgKOH/g, and at least one carboxyl group in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1 Eq (A) Under existence of water [per 1 Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in a monad] The epoxy resin denaturation object which is obtained by making it react in a solvent and which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad; It reaches. (B) Carboxyl group content polymer; which has at least one carboxyl group is included in the monad of average molecular weight 1,000-200,000, the acid number 50 - 400 mg/g. The constituent whose mole ratio of the carboxyl group in this carboxyl group content polymer and this the 4th class ammonium high DOROKI side radical in this epoxy resin denaturation object is 1.2 to 6.0:1.0 The water paint constituent characterized by forming the water dispersing element into the water solution of the 1st class, secondary amine, or inorganic alkali.

[Claim 2] The water paint constituent according to claim 1 with which the carboxyl group in this carboxyl group content polymer (B) is characterized by being neutralized to this carboxyl group with 0.2-1.2Eq ammonia, the 1st class and secondary amine, or inorganic alkali.

[Claim 3] Furthermore, the water paint constituent containing phenol resin or amino resin according to claim 1.

[Claim 4] As opposed to 1Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in a monad the tertiary amine of the amount of the range of 1.0-1.1Eq (A) Under existence of water the epoxy resin denaturation object which is made to react at 5-100 degrees C among a solvent for 5 minutes to 12 hours, and has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad -- generating --; -- next In the epoxy resin denaturation object which has this the 4th class ammonium high DOROKI side radical (B) Average molecular weight 1,000-200,000, the acid number 50 - 400 mg/g, The carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in a monad It mixes by quantitative ratio from which the mole ratio of the carboxyl group in this carboxyl group content polymer and this the 4th class ammonium high DOROKI side radical in this epoxy resin denaturation object is set to 1.2 to 6.0:1.0. The epoxy resin denaturation object which has this the 4th class ammonium high DOROKI side radical The epoxy resin denaturation object which is made to convert into the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium carboxylate radical, and has the; this 4th class ammonium carboxylate radical The manufacture approach of the water paint constituent characterized by including; process which is made to distribute in the water solution of the 1st class, secondary amine, or inorganic alkali, and is made into a water dispersing element.

[Claim 5] (A) Epoxy resin denaturation object component which is obtained by making the tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1Eq react in a solvent under existence of water and which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad; [per 1 Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in a monad]

(B) carboxyl group content polymer component; which has at least one carboxyl group in the monad of average molecular weight 1,000-200,000, the acid number 50 - 400 mg/g, and (C) -- the water paint kit characterized by including water-solution; of the 1st class, secondary amine, or inorganic alkali.

[Claim 6] The tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1Eq (A) Under existence of water [per 1 Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in a monad] a solvent -- inside -- reacting -- making -- things -- obtaining -- having -- a monad -- inside -- two -- a piece -- an end -- the -- four -- class -- ammonium -- a high -- DOROKI -- a side -- a radical -- having -- an epoxy resin -- denaturation -- an object -- a component --; -- and -- (-- B --) -- average molecular weight -- 1,000 - 200,000 -- the acid number -- 50 - 400 -- mg -- / -- g -- The water paint kit

characterized by including in a monad carboxyl group content polymer component; which has at least one carboxyl group.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Objects of the Invention]

[0002]

[Industrial Application] This invention relates to the coating constituent to a metal base. It is related with a water paint constituent useful as the interior and the external protective film of a metal can in more detail.

[0003]

[Description of the Prior Art] In order to prevent the corrosion of the metal by the contents of a can, the elution of the metal to can contents, damage on outside printing of a can, etc., the paint by various kinds of coatings is performed to the inside of the metal can for canning, external surface, and the metal base processed into a metal can. Moreover, various coatings are used also for repair of the paint blemish produced in the canning process. Since the coating constituent and vinyl system coating constituent which consist of an epoxy resin and its curing agent are excellent in the good adhesion to a metal base, corrosion resistance, a flavor property, etc. conventionally, it has been used widely. These epoxy system coating and a vinyl system coating constituent dissolve various coating components into an organic solvent.

[0004] In recent years, the motion which converts various coating constituents into the thing of a drainage system from the thing of an organic solvent solution system in view of the environmental pollution by the vaporization to the inside of the atmospheric air of an organic solvent and an operator's health problem is active. As [see / this motion is seen also in the coating constituent for cans, for example, / JP,63-178691,B and JP,59-37287,B] The graft of the acrylic polymer which has a carboxylic acid is carried out to an epoxy resin. As [see / the constituent, JP,63-41934,B, and JP,59-37026,B which neutralized with alkali and water was made to distribute] The coating constituent which carried out alkali neutralization of the resultant of the polymer which has an epoxy resin and a carboxylic acid, and water was made to distribute, The constituent which distributed in water an epoxy resin which is seen by JP,63-275675,A, and its curing agent, using as an emulsifier the acrylic polymer which has a carboxylic acid is developed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the water paint constituent obtained by doing in this way is lacking in stability, and although the resin which constitutes a coating component is compounded, the reaction of an elevated temperature and long duration and the difficult reaction condition of control are required -- etc. -- it has a trouble.

[0006] moreover -- for this reason, the coating component and compounding ratio which can be used are limited and it is difficult for the various demands to the paint film engine performance and paintwork to answer quickly and easily.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention was made in order to solve the above troubles, and storage stability is good using compoundable resin, and it is easily [under mild conditions] possible to change combination of a coating constituent easily according to the paintwork and the paint film engine performance for which a coating is asked, and it aims at offering the water paint constituent excellent in flavor nature, adhesion, boiling water resistance, workability, etc. as a metal tin paint.

[0008] Namely, per 1Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 to which this invention has two ends 1 and 2-epoxy group in the (A) monad, Are obtained by making the tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1Eq react under existence of water and in a solvent. Epoxy resin denaturation object; which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad and the (B) average molecular weight 1,000-200,000, and the acid number of 50-400mg/g, Carboxyl

group content polymer; which has at least one carboxyl group in a monad is contained. The constituent whose mole ratio of the carboxyl group in this carboxyl group content polymer and the 4th class ammonium high DOROKI side radical in this epoxy resin denaturation object is 1.2 to 6.0:1.0 The water paint constituent characterized by forming the water dispersing element into the water solution of the 1st class, secondary amine, or inorganic alkali and its manufacture approach are offered.

[0009] Although any well-known epoxy resin is usable as an epoxy resin of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in a monad used in this invention for preparation of the (A) component, it is desirable to use epichlorohydrin and the bisphenol A mold epoxy resin which is the addition product of bisphenol A especially on the property of the paint film obtained. as the example of these bisphenol A mold epoxy resins -- Epicoat 1004, 1007, 1009, and 1010 by the oil-ized shell company, and YD- by Tohto Kasei Co., Ltd. -- 017, 019, and 020 grades can be mentioned. These are independent, or two or more kinds may be mixed and they may be used. In this invention, it is also possible to also use the above-mentioned epoxy resin commercial item as it is and to use what denaturalized by heating these epoxy resins under existence of a modifier, although it is possible. For example, in order to give flexibility, the thing to which fatty acids, such as an epoxy group, a myristic acid, a palmitic acid, and stearin acid, were made to react partially can be used.

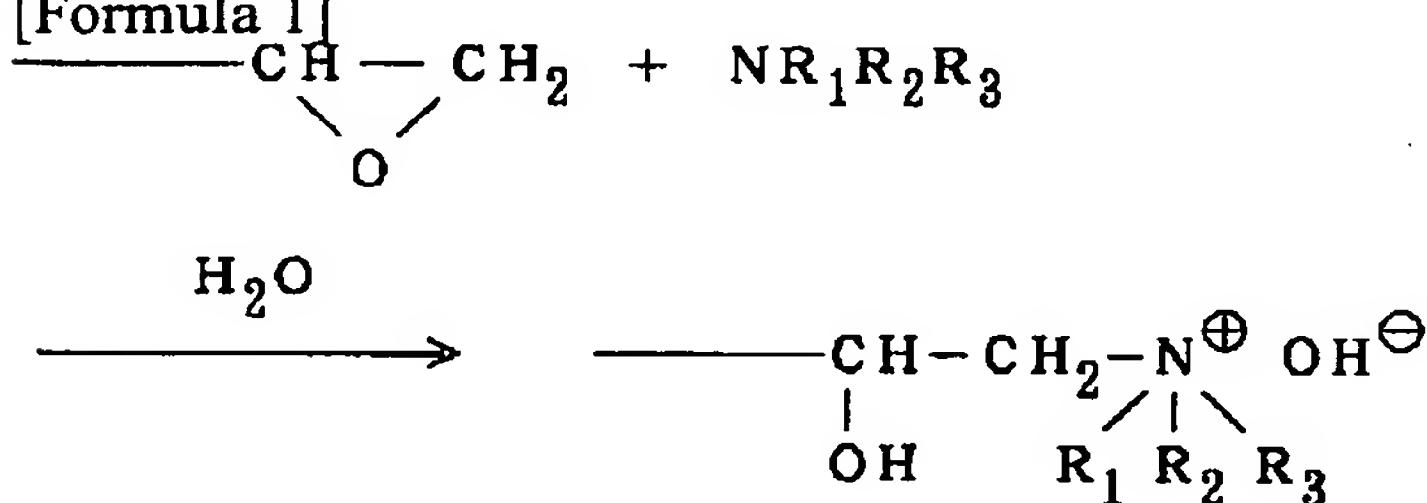
[0010] Moreover, weight per epoxy equivalent is able to use what carried out macromolecule quantification of the epoxy resin which has two ends 1 and 2-epoxy group in 400 or less monad at the molecular weight within the limits which denaturalize and are specified above. As a modifier for epoxy resins which can be used for such the purpose, vegetable oil fatty acids, such as bisphenol A, bisphenols like Bisphenol F, a soybean-oil fatty acid, dehydration castor oil, and talloil fatty acid, dimer acid, and such mixture are mentioned. It is also possible to denaturalize if needed by using together aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid and a p-tert-butyl benzoic acid.

[0011] An epoxy resin is made to convert into the epoxy resin denaturation object which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad in preparation of the (A) component of the water paint constituent of this invention by making an epoxy resin which was indicated above react with tertiary amine first, and making the end epoxy group of an epoxy resin convert into the 4th class ammonium high DOROKI side radical.

[0012] If this reaction is illustrated with a chemical formula, it can express like a bottom type.

[0013]

[Formula 1]



As an example of the tertiary amine which can be used for such the purpose, the mixture of a trimethylamine, triethylamine, dimethylethanamine, methyldiethanamine, an ethyl methylethanol amine, dimethyl ethylamine, dimethyl propylamine, dimethyl-3-hydroxy-1-propylamine, dimethyl benzylamine, and the above-mentioned amines etc. is mentioned.

[0014] The reaction ratio of these tertiary amine and epoxy resins has desirable range where 1 in an epoxy resin and the mole ratio of 2-epoxy group:tertiary amine become 1.0:1.0-1.1. When the amount of tertiary amine is below this range, tertiary amine acts as a polymerization catalyst of an epoxy resin, the polymerization reaction of a superfluous epoxy group arises, and it is easy to gel a reactant during a reaction. Moreover, when the amount of tertiary amine exceeds this range, a superfluous amine remains in a product, since the carboxyl group content polymer added behind will be neutralized by this superfluous amine, it produces un-arranging during the reaction which changes the 4th class ammonium high DOROKI side radical into the 4th class ammonium carvone base, or unpleasant amine-like odour remains in a product.

[0015] After the 4th class ammonium high DOROKI side radical generation reaction of an epoxy resin and tertiary amine dissolves an epoxy resin into a suitable organic solvent, it is usually performed in a 5 degrees C - 100 degrees C temperature requirement. When temperature is 5 degrees C or less, a reaction does not advance or reaction time takes a long time. Moreover, when temperature is 100 degrees C or more, the side

reaction which is not desirable arises and it is easy to gel a reactant.

[0016] Although all of the well-known organic solvent which dissolves an epoxy resin are usable as a solvent used for the reaction of an epoxy resin and tertiary amine, it is desirable to use the alcoholic solvent which dissolves the both sides of an epoxy resin denaturation object which have the 4th class ammonium high DOROKI side radical which is the epoxy resin and product which are a raw material. As such alcoholic solvent, a diethylene-glycol system solvent like cellosolve system solvents, such as methyl cellosolve, ethylcellosolve, and butyl cellosolve, carbitol, and butyl carbitol, the monoester ghost of propylene glycol, etc. are mentioned.

[0017] Although the reaction time which generation of the 4th class ammonium high DOROKI side radical takes changes with the concentration in the epoxy resin to be used, tertiary amine, the class of organic solvent, and the organic solvent of a reactant, reaction temperature, etc., it is usually 12 hours from 5 minutes.

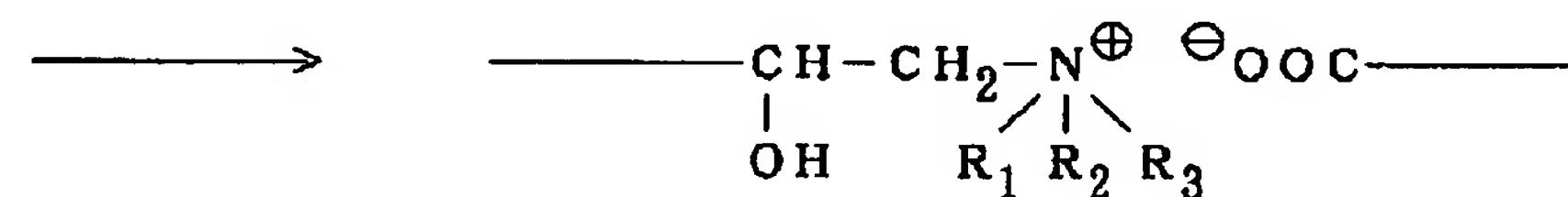
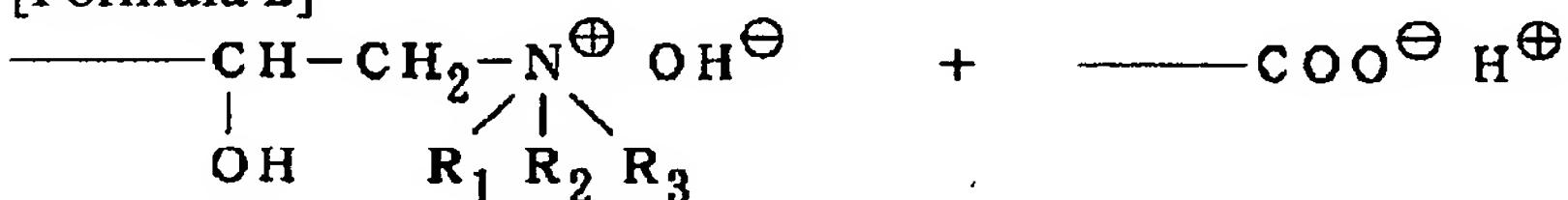
[0018] Existence of water is indispensable to the generation reaction of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical which is the 1st staircase reaction of preparation of the (A) component of the coating constituent of this invention. Although the moisture contained in the water introduced into a system, for example, the water incorporated by the system by being incorporated in a reaction container during a reaction of the moisture in air, the epoxy resin used, tertiary amine, and a solvent is also enough as the amount of water required for the generation reaction of the 4th class ammonium high DOROKI side, it is desirable to usually add the water not more than 30 weight twice of the tertiary amine used for a reaction to the system of reaction. In addition, if the water of the amount exceeding this range exists in the system of reaction, a reaction will not advance promptly.

[0019] Thus, the generated epoxy resin denaturation object which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad Subsequently, by being mixed with the carboxyl group content polymer (B component) which has at least one carboxyl group in the monad of average molecular weight 1,000-200,000, the acid number 50 - 400 mg/g The 4th class ammonium high DOROKI side radical and a carboxyl group carry out the ion exchange, and the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium carboxylate radical generates.

[0020] If the ion exchange reaction of this the 4th class ammonium high DOROKI side radical and carboxyl group is illustrated with a chemical formula, the following formulas can show, for example.

[0021]

[Formula 2]



As an example of representation of the carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in the monad of the average molecular weight 1,000-200,000 which is B component used in this invention, the acid number 50 - 400 mg/g, the copolymer of the acrylic monomer which contains a carboxyl group in [at least one or more] a monad, and the acrylic monomer and vinyl monomer which do not have a carboxyl group is mentioned.

[0022] As an acrylic monomer which contains the carboxyl group which can be used for preparation of B component of the coating constituent of this invention in [at least one or more] a monad, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a maleic acid, a cinnamic acid, etc. are mentioned.

[0023] moreover, the acrylic monomer which has the above-mentioned carboxyl group as the acrylic monomer which does not have the carboxyl group used for the same purpose, and a vinyl monomer and all of a copolymerizable well-known thing -- although -- it is usable. As an example of representation, the alkyl esterification object of an acrylic acid and a methacrylic acid, for example, an ethyl acrylate, acrylic-acid-n-butyl, a methyl methacrylate, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, etc. are mentioned.

[0024] The carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in the monad which is B

component of the coating constituent of this invention is manufactured by the general radical polymerization method. That is, it can manufacture by carrying out the polymerization of the above-mentioned acrylic monomer and the vinyl monomer in a suitable organic solvent using a radical polymerization initiator. Although all the solvents with meltable acrylic monomer, vinyl monomer, and carboxyl group content polymer to generate are usable as an organic solvent used for this purpose The solvent used when preparing the epoxy resin denaturation object which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals in the monad generated from the epoxy resin which has two 1 and 2-epoxy groups in a monad, It is desirable that they are the epoxy resin denaturation object which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals in the monad generated from the epoxy resin which has two 1 and 2-epoxy groups in a monad, and the dissolving solvent. Although the butyl cellosolve which is the monoester ghost of ethylene glycol, ethylcellosolve, the carbitol which is a diethylene-glycol derivative, butyl carbitol, n-butyl alcohol, alcohols like isopropanol, acetones, such mixture, etc. are mentioned as an example of such a solvent, it is not necessarily limited to these. As for the amount of these organic solvents used, it is desirable to make it the solid content concentration of the carboxyl group content polymer obtained become 30 - 90 % of the weight. Control of a polymerization reaction is difficult in it being below this range, and it becomes difficult to obtain the carboxyl group content polymer which has desired molecular weight. Moreover, the amount of the organic solvent which is contained in the water paint constituent finally obtained in more than this range increases, and the purpose of reduction of the amount of the organic solvent used is not reached.

[0025] Besides the radical polymerization reaction in an organic solvent, a polymerization method underwater [using the surfactant generally called an emulsion polymerization] can be used in preparation of the carboxyl group content polymer which is B component of this invention.

[0026] Moreover, in addition to this as a carboxyl polymer which contains a carboxyl group in [at least one or more] a monad in this invention, the acrylic monomer which contains a commercial carboxyl group in [at least one or more] a monad may be used.

[0027] Although the content of the polymerization presentation ratio of a carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group, and a carboxyl group is not determined by the purpose of using the paint film finally obtained and is not especially limited into a monad, as for the content in the molecule of a carboxyl group, i.e., the acid number, it is desirable that it is 50 - 400 mg/g in solid content conversion. When the acid number is 50 or less mg/g, the property of the paint film obtained as it is difficult to make water distribute the resin obtained good and to consider as a water paint constituent and the acid number is 400 or more mg/g especially a water resisting property, and boiling-proof nature fall.

[0028] Moreover, as for the average molecular weight of the carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in the monad used in this invention, 1,000-200,000 are desirable. When it carries out to a water dispersing element, i.e., a water paint constituent, for it to be below this range, viscosity is low, and it is unsuitable for paint. Moreover, it becomes being below this range with hyperviscosity, and painting becomes difficult.

[0029] Although the addition of the carboxyl group polymer which has at least one carboxyl group in the monad in this invention is determined by the acid number of the carboxyl group used and molecular weight, the viscosity property of a request of the water paint constituent obtained, and the paint film property, it is desirable that it is 1.2-6.0-mol twice to the 4th class ammonium high DOROKI side radical in the epoxy resin denaturation object generated from the epoxy resin which has two 1 and 2-epoxy groups in a monad. The water resisting property of the paint film obtained as it is difficult to distribute to stability the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium carboxylate radical generated as it is below this range at water and it is more than this range, and a boiling-proof property fall.

[0030] In this invention The 4th class ammonium carboxylate radical by the reaction of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side compounded from the epoxy resin, and the carboxyl group content polymer which contains at least one carboxyl group in a monad Although the generation reaction of the epoxy resin denaturation object which it has advances only by mixing both in ordinary temperature, in order to make mixing and a reaction into a more positive thing, it is more desirable to heat and agitate a system from 15 minutes at room temperature -100 degree C for 2 hours.

[0031] Moreover, in this invention, it is also possible to mix on that spot, just before supplying separately in the format of a kit, being a ratio according to required paintwork and a paint film property and using the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical compounded from the epoxy resin, and the carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in a monad as a water paint.

[0032] Other modes of this invention the tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1Eq namely,

under existence of water [per 1Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in the (A) monad] a solvent -- inside -- reacting -- making -- things -- obtaining -- having -- a monad -- inside -- two -- a piece -- an end -- the -- four -- class -- ammonium -- a high -- DOROKI -- a side -- a radical -- having -- an epoxy resin -- denaturation -- an object -- a component --; -- and -- (B) -- average molecular weight -- 1,000 - 200,000 -- the acid number -- 50 - 400 -- mg -- /-- g -- It is related with the water paint kit characterized by including in a monad carboxyl group content polymer component; which has at least one carboxyl group.

[0033] the 4th class ammonium high DOROKI side radical obtained by this invention persons running promptly under conditions with the mild 4th class ammonium high DOROKI side radical generation reaction by the reaction of the epoxy resin and tertiary amine under existence of water -- a reaction with a carboxyl group -- hide ROKISA -- the id -- it finds out that ion and carboxyl ion exchange promptly and serve as the 4th class ammonium carboxylate radical, and it came to complete this invention.

[0034] That is, since the reaction condition of the above-mentioned 4th class ammonium high DOROKI side radical generation reaction and the conversion reaction to the obtained 4th class ammonium carboxylate radical of the 4th class ammonium high DOROKI side radical is mild and advances for a short time compared with the conditions of the quaternary-ammonium-salt generation reaction by the direct reaction of the epoxy group and carboxylic acid which are generally known, and tertiary amine, it can fall costs, such as heat energy, and can manufacture a desired water paint constituent in a short time.

[0035] The epoxy resin denaturation object (A component) which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical generated from the epoxy resin as mentioned above Since it is very stable at the usual storage condition and the carboxyl group content polymer (B component) which has at least one carboxyl group in a monad is also stable, After mixing at a rate from which a desired paint film property and paintwork are acquired just before supplying these as separate pharmaceutical preparation and using it as a coating, it is also possible to use it for water dispersedly.

[0036] It is neutralized using the water solution containing ammonia, the 1st class, secondary amine, and inorganic alkali, and the solution of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium carboxylate radical prepared as mentioned above is distributed underwater. As the 1st class which is the neutralizer used in this invention, secondary amine, and inorganic alkali, monomethylamine, a monoethyl amine, n propylamine, iso-propylamine, n butylamine, a sec-butylamine, a tert-butylamine, a morpholine, dimethylamine, diethylamine, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, a sodium carbonate, etc. are mentioned.

[0037] As an addition of these neutralizers, 0.2-1.2Eq is desirable to the carboxyl group in the carboxyl group content polymer which has at least one carboxyl group in a monad. It is impossible to distribute the epoxy resin denaturation object which has the obtained 4th class ammonium carboxylate radical in water at stability, when an addition is less than 0.2Eq, and in exceeding 1.2Eq, the water paint constituent obtained has an offensive odor, or it produces the problem of the water resisting property of the paint film obtained falling. Moreover, in this invention, it is possible to adjust to the value suitable for the method of application using the viscosity of the obtained water paint constituent, particle size, a rheology, etc., without changing the presentation of the configuration resinous principle of an aquosity resin constituent a lot by changing the addition of a neutralizer within the limits of 0.2-1.2Eq to the carboxyl group in a carboxyl group content polymer.

[0038] the water paint constituent concerning this invention -- above-mentioned A component and above-mentioned B component -- in addition, it is also possible to mix on that spot, just before supplying separately the water solution containing the further above-mentioned ammonia, the 1st class, secondary amine, and inorganic alkali as a C component and using it as a water paint.

[0039] Other modes of this invention the tertiary amine of the amount of the range of 1 to 1.1Eq namely, under existence of water [per 1Eq of epoxy resins of the weight per epoxy equivalent 400-5,000 which has two ends 1 and 2-epoxy group in the (A) monad] The epoxy resin denaturation object component; (B) average molecular weight 1,000-200,000 which is obtained by making it react in a solvent and which has the two 4th class ammonium high DOROKI side radicals of an end in a monad, and the acid number of 50-400mg/g, carboxyl group content polymer component; which has at least one carboxyl group in a monad, and (C) -- it is related with the water paint kit characterized by including water-solution; of the 1st class, secondary amine, or inorganic alkali.

[0040] Although it is dependent on the required viscosity according to a spreading method, as for the amount of the water contained in the final water paint constituent obtained by this invention, it is desirable that it is 25 - 80% of the weight of the whole.

[0041] As mentioned above, according to this invention, it is possible to adjust the presentation according to a spreading method and the desired paint film engine performance, viscosity, solid content, etc. to arbitration by adjusting the amount of the mixing ratio of the epoxy resin denaturation object and carboxyl group content polymer which have the 4th class ammonium high DOROKI side radical generated from the epoxy resin, the water to add and ammonia, the 1st class, secondary amine, and inorganic alkali etc.

[0042] Although self-hardening is thermally possible for the water paint constituent concerning this invention, in order to make good many properties of the paint film finally obtained, it is more desirable to add a curing agent in a system. Amino resin and phenol resin are mentioned as a curing agent used for such a purpose. As amino resin, the formation of partial butyl and a methylation melamine, a hexamethoxy methyl melamine, a hexa ethoxy methyl melamine, benzoguanamine, butyl-ized benzoguanamine, acetoguanamine, a part and a perfect butyl-ized urea, triazine derivatives, and those mixture are mentioned.

[0043] Moreover, as phenol resin which can be used as a curing agent in this invention, phenol formaldehyde resin, resol mold phenol resin, novolak mold phenol resin, bisphenol A mold resol resin, partial butyl ether-ized phenol resin, etc. are mentioned. Moreover, the resultant of a phenol, p-cresol, and formaldehyde can also be used as a curing agent.

[0044] When using these curing agents, the addition has 3 - 50 desirable % of the weight to the solid content of a water paint constituent. In the case of the amount below this range, the property of the paint film obtained, especially hot water resistance may be inferior. Moreover, it is difficult to obtain a stable water dispersing element above this range.

[0045] In this invention, although the above-mentioned curing agent can be added in a system in process of the arbitration in a water paint constituent preparation phase After generating the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical from an epoxy resin in a solvent, Or after generating in a solvent the epoxy resin denaturation object which mixes the epoxy resin denaturation object and carboxyl polymer which have the 4th class ammonium high DOROKI side radical prepared from the epoxy resin in the solvent, and has the 4th class ammonium carboxylate radical, Adding, before distributing to alkali underwater is desirable.

[0046] The water paint constituent in this invention can be applied after casting a metal base using a well-known approach, for example, a roll coater, a spray coater, a dip coater, a paint brush, etc., after carrying out an under coat to a metal base direct or if needed. Although there will be especially no limit if, as for spreading thickness, coating of the metal base is carried out uniformly, it changes with the purposes of using the metal base to which coating was performed, and, generally is 1-50 micrometers.

[0047] After applying the water paint constituent in this invention to a metal base, it is stiffened thermally in a 80-240-degree C temperature requirement for 1 to 30 minutes. It is impossible to harden a paint film completely as curing temperature is below this range, and the purpose as a protective film of a metal base must have been attained. Moreover, the engine performance of the paint film finally obtained as curing temperature is more than this range is spoiled, or degradation of a metal base arises.

[0048]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, storage stability is good using compoundable resin, it is easily [under mild conditions] possible to change combination of a coating constituent easily according to the paintwork and the paint film engine performance for which a coating is asked, and the water paint constituent excellent in flavor nature, adhesion, boiling water resistance, workability, etc. can be offered as a metal tin paint.

[0049] This invention is not limited by these although the following examples explain this invention in more detail.

[0050]

[Example]

(Example 1 of manufacture)

n-butoxy ethanol (butyl cellosolve) 48.3g, n-butanol 17g, and acetone 21g were taught to 4 opening flask equipped with the synthetic cooling pipe of styrene / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer, churning equipment, and gas entrainment tubing. Subsequently, styrene 49.6g, 42.8g of methacrylic acids, and 47.0g of ethyl acrylates were added, and the temperature up was carried out to 85 degrees C under the nitrogen air current. Tertiary-butyl par acetate (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, par butyl A, 50% of purity) 1.6g dissolved in butyl-cellosolve 1.4g was added, and the polymerization was started. Tertiary-butyl par acetate 1.6g further dissolved in butyl-cellosolve 1.4g was added 1.5 hours after. After making it react at 85 more degrees C for 1 hour, tertiary butyl par acetate 1.6g dissolved in butyl-cellosolve 1.4g was added. The internal temperature of a flask rose to 90 degrees C after reaction initiation in the place which passed for 3.5

hours. Then, the acetone was distilled off after adding butyl-cellosolve 26.0g and n-butanol 41.6g after a 3-hour reaction at 80 degrees C. 52% of solid content, and the styrene / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer solution of acid-number 200 mg/g of solid content conversion were obtained.

[0051] (Example 2 of manufacture)

Composition of a methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer n-butoxy ethanol (butyl cellosolve) 40g and n-butanol 30g were taught to 4 opening flask equipped with one cooling pipe, churning equipment, and gas entrainment tubing. Subsequently, 25.1g of methyl methacrylates, 30.7g of methacrylic acids, and 44.2g of ethyl acrylates were added, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current. 0.5g of benzoyl peroxides was added and the polymerization was started.

[0052] 0.5g of benzoyl peroxides was added further 1 hour after. Since the reaction started and the internal temperature in the flask became 100 degrees C or more in the place which passed after reaction initiation for 20 minutes per hour, heating was stopped and it cooled. 0.5g of benzoyl peroxides was added after the reaction at 80 degrees C for further 1 hour. Then, it reacted at 80 degrees C for 3 hours, and 60% of solid content, and the methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer solution of acid-number 200 mg/g of solid content conversion were obtained.

[0053] (Example 3 of manufacture)

Composition of a methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer n-butoxy ethanol (butyl cellosolve) 50g and n-butanol 20g were taught to 4 opening flask equipped with two cooling pipes, churning equipment, and gas entrainment tubing. Subsequently, 45.7g of methyl methacrylates, 15.3g of methacrylic acids, and 38.9g of ethyl acrylates were added, and it went up at 80 degrees C under the nitrogen air current. 0.5g of benzoyl peroxides was added and the polymerization was started.

[0054] 1 hour after, since generation of heat started and the internal temperature in the flask became 120 degrees C or more, heating was stopped and it cooled in the place which added 0.5g of benzoyl peroxides further. The internal temperature returned to 80 degrees C about 1 hour after. 0.5g of benzoyl peroxides was added after the reaction at 80 degrees C for further 1 hour. Then, it reacted at 80 degrees C for 3 hours, and 68% of solid content, and the methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer solution of acid-number 50 mg/g of solid content conversion were obtained.

[0055] (Example 1) Bisphenol A mold epoxy resin Epicoat-1007 (oil-ized shell company make, weight per epoxy equivalent 1789) 40g was dissolved into the mixed solvent (n-butoxy ethanol 10g and diethylene-glycol-monoethyl-ether (carbitol) 10g). Subsequently, what dissolved dimethylethanolamine 2.0g in 4.0g water was added. When agitated at the room temperature for 1.5 hours, the color of a reaction solution changed from transparency to a yellowish brown color. Then, styrene / methacrylic acid / 31.6g (16.4g of solid content) of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained in the example 1 of manufacture were added, and 104g of water which dissolved 0.9g of aqueous ammonia 28% was added and agitated after 1-hour mixing at 50 degrees C. It distributed to underwater [which contains ammonia gradually], and the resultant became dispersion liquid of milky.

[0056] The solid content content of the obtained water paint constituent was about 20%, and the ratio [as opposed to 1/1.01 and the 4th class ammonium high DOROKI side radical in the reaction ratio of an epoxy group/tertiary amine] of a carboxyl group was 2.4.

[0057] (Example 2) Bisphenol A mold epoxy resin YD-017 (Tohto Kasei Co., Ltd. make, weight per epoxy equivalent 1800) 40g was dissolved into the mixed solvent (butyl-cellosolve 10g and butyl carbitol 10g). Subsequently, dimethylethanolamine 2.0g and 1.0g of water were added, it reacted at 50 degrees C for 1 hour, and the solution of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical was obtained. In this solution, styrene / methacrylic acid / 33.0g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained in the example 1 of manufacture were added, and, similarly it agitated at 50 degrees C in it for 1 hour. It is phenol resin Phenodure in this solution. After mixing--612 (Hoechst A.G. make, n-butanol solution of 80-% of the weight solid content) 16.8g, 188.0g of water which contains 2.0g of aqueous ammonia 28% was added, and the dispersion liquid of light brown color were obtained.

[0058] The solid content concentration of the obtained water paint constituent was about 26 % of the weight, and the ratio [as opposed to 1.0/1.0 and the 4th class ammonium high DOROKI side radical in the reaction ratio of an epoxy group/tertiary amine] of a carboxyl group was 2.4.

[0059] (Example 3) The bisphenol A mold epoxy resin Epicoat-1007 (oil-ized shell company make, weight per epoxy equivalent 1789) 40g was dissolved into the mixed solvent (n-butoxy ethanol 12g and diethylene-glycol-monoethyl-ether (carbitol) 12g). Subsequently, dimethylethanolamine 2.0g and 4.0g of water were added, it reacted at the room temperature for 90 minutes, and the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical was obtained. Subsequently, a methyl methacrylate /

methacrylic acid / 23.2g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained in the example 2 of manufacture were added, and it mixed at 50 degrees C for 1 hour. Then, melamine resin Cymel 303 (product [made from Mitsui sire MINADO], hexamethoxy methylol melamine) 11.4g was added. 2.0g of aqueous ammonia and 96g of water were added 28%, it agitated and dispersion liquid of 32% of solid content concentration were obtained. The mole ratio of 1.0/1.01, and the 4th class ammonium high DOROKI side radical / carboxyl group of the reaction ratio of the epoxy/tertiary amine of the obtained water paint constituent was 1.0/2.7. [0060] (Example 4) Bisphenol A mold epoxy resin YD-019 (Toho Kasei Co., Ltd. make, weight per epoxy equivalent 2477) 20g was dissolved into the mixed solvent (butyl-cellosolve 5g and carbitol 5g). What dissolved 1.5g of water for dimethylethanolamine 0.73g was added, it reacted at 50 degrees C for 90 minutes, and the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical was obtained. Subsequently, styrene / methacrylic acid / 16.5g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained in the example 1 of manufacture were mixed, and it agitated for 50 minutes at 50 degrees C. Phenol resin Phenodure --612 After adding 3.5g, dispersion liquid were obtained by adding and agitating 54g of water which contains 1.36g of aqueous ammonia 28%. The solid content concentration of the obtained water paint constituent was [the mole ratio of 1.0/1.01, the 4th class ammonium high DOROKI side radical, and a carboxyl group of the reaction ratio of an epoxy group/tertiary amine] 1.0/3.8 about 30%.

[0061] (Example 5) The bisphenol A mold epoxy resin Epicoat -1007 20g was dissolved into butyl-cellosolve 10g. Dimethylethanolamine 1.0g and 2.0g of water were added, it reacted for 90 minutes at 50 degrees C from the room temperature, and the solution of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical was prepared. Subsequently, styrene / methacrylic acid / 22.2g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained in the example 1 of manufacture were added, and it agitated at 80 degrees C for 1 hour. Subsequently, 60g of water containing 1.0g of aqueous ammonia was added, and the water dispersion was obtained. The solid content concentration of the obtained water paint constituent was [the mole ratio of 1.0/1.01, the 4th class ammonium high DOROKI side radical, and a carboxyl group of the reaction ratio of an epoxy group/tertiary amine] 1.0/2.5 about 30%.

[0062] (Example 6)

(1) preparation bisphenol A mold epoxy resin of the solution of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical YD-019 400g -- butyl-cellosolve 150g and carbitol 150g -- it dissolved in inside. Into this, dimethylethanolamine 16g and 34g of water were added, it reacted at 40 degrees C for 1 hour, and solid content concentration obtained the solution of the epoxy resin denaturation object which has 55.5% of the 4th class ammonium high DOROKI side radical. The reaction ratio of an epoxy group/tertiary amine was 1.0/1.1.

[0063] (2) Styrene 25.2g, 30.7g of methacrylic acids, 44.1g of ethyl acrylates, butyl-cellosolve 50g, and n-butanol 50g were taught to 4 opening flask equipped with the preparation churning equipment of styrene / methacrylic acid / ethyl-acrylate copolymer solution, nitrogen entrainment tubing, and a cooling system. Under the nitrogen air current, after the temperature up, 0.5g of benzoyl peroxides was added and the polymerization was started at 80 degrees C. 0.5g of benzoyl peroxides was added after the 30-minute reaction at 80 degrees C. The temperature up was carried out to 85 degrees C after the 30-minute reaction at 80 more degrees C, 0.5g of benzoyl peroxides was added, it reacted for further 3 hours, and the styrene / methacrylic acid / ethyl-acrylate copolymer solution of 63% of solid content concentration and acid-number 200 mg/g (solid content conversion) were obtained.

[0064] (3) the presentation shown in the preparation table 1 of a water paint constituent water dispersion -- example 6- after mixing the carboxyl group content polymer solution obtained by (the solution of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical obtained by 1), and example 6-(2) at a room temperature, the water which contains aqueous ammonia immediately distributed and the water paint constituent was prepared just before spreading (example 6-A-D).

[0065] The mole ratio of the 4th class ammonium high DOROKI side radical and carboxyl group under each presentation is as being shown all over Table 1.

[0066] (Example 1 of a comparison) The bisphenol A mold epoxy resin Epicoat-1007 (oil-ized shell company make, weight per epoxy equivalent 1789) 40g was dissolved into the mixed solvent (n-butoxy ethanol 10g and diethylene-glycol-monoethyl-ether (carbitol) 10g). Subsequently, styrene / methacrylic acid / 31.6g (16.4g of solid content) of ethyl-acrylate copolymer solutions, and dimethylethanolamine 2.0g and 4.0g of water obtained in the example 1 of manufacture were added. It agitated at the room temperature for 24 hours, and although 104g of water which dissolved 0.9g of aqueous ammonia 28% was added, the resultant was not distributed in water.

[0067] When the same reaction was performed at 80 degrees C, it gelled after [of reaction initiation] 15 minutes. It is thought that this is because the reaction of an epoxy group and a carboxyl group occurred according to the tertiary amine catalyst. As mentioned above, the epoxy resin denaturation object which carries out simultaneous adding of an epoxy resin, tertiary amine, and the carboxyl group content polymer, and has the 4th class ammonium carboxylate radical was not able to be obtained under the mild reaction condition.

[0068] (Example 2 of a comparison) example 6- styrene / methacrylic acid / 16g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained by (159g of solutions of the epoxy resin denaturation object which has the 4th class ammonium high DOROKI side radical obtained by 1), and example 6-(2) were mixed, and 152g of water was added.

[0069] The mole ratio of the 4th class ammonium high DOROKI side radical and a carboxyl group was 1.0/1.0. Mixture was not distributed in water.

[0070] (Example 3 of a comparison) example 6- styrene / methacrylic acid / 126g of ethyl-acrylate copolymer solutions obtained by (the 54g of the 4th class ammonium high DOROKI side solutions obtained by 1) and example 6-(2) were mixed, 152g of water and 14g of 28% aqueous ammonia were added, and the water dispersion was obtained. The mole ratio of the 4th class ammonium high DOROKI side radical / carboxyl group was 1.0/20.6.

[0071] (Example 7) The roll coater was used and applied to the tin plate of 0.22mm in thickness, and plating thickness 2.8 g/m², and the water paint constituent obtained by examples 1-5, example 6-A, and B, C and D was hardened for 12 minutes at 200 degrees C. It evaluated by grinding hardening extent of a hardening paint film against the cotton swab in which the methyl ethyl ketone was dipped (MEK test). The count ground against the paint film when a defect arose was made into the scale of hardening extent.

[0072] Boiling-proof nature enclosed the sample for 30 minutes into the 130-degree C autoclave, and evaluated it by observing change visually.

[0073] Moreover, the water paint constituent obtained in the example 3 of a comparison hardened similarly, and characterization was performed.

[0074] A result is summarized in Table 2.

[0075]

[Table 1]

表 1

	6-A	6-B	6-C	6-D
実施例6-1(第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液)(g)	108	126	144	155
(固形分(g))	60	70	80	86
実施例6-2(St/MMA/EA共重合体溶液(g))	63	47	32	22
(固形分(g))	40	30	20	14
第4級アンモニウムハイドロキサイド基/COOH基モル比	1.0/5.9	1.0/3.8	1.0/2.2	1.0/1.4
アンモニア水(28%)(g)	7	5	2	1
水(g)	162	160	158	156

[Table 2]

表 2

	MEKテスト	煮沸テスト
実施例1	>100変化なし	変化なし
実施例2	>100変化なし	変化なし
実施例3	>100変化なし	変化なし
実施例4	>100変化なし	変化なし
実施例5	>100変化なし	変化なし
実施例6-A	>100変化なし	変化なし
実施例6-B	>100変化なし	変化なし
実施例6-C	>100変化なし	変化なし
実施例6-D	>100変化なし	変化なし
比較例3	2回で損傷	白化

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311390

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 163/00	P J M		C 09 D 163/00	P J M
	P K E			P K E
5/00	P P U		5/00	P P U
	P S G			P S G
161/06	PHG		161/06	PHG

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 10 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平7-123491

(22)出願日 平成7年(1995)5月23日

(71)出願人 590001706
ダブリュー・アール・グレース・アンド・
カンパニーコーン
W R GRACE & CO-CONN
アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-
7794, ニューヨーク, アベニュー・オブ・
ジ・アメリカス 1114
(72)発明者 西川 克江
神奈川県大和市西鶴間2-11-28
(72)発明者 萩原 洋七
神奈川県厚木市宮の里4-1, 5-203
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 水性塗料組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 金属缶用塗料として、フレーバ性、密着性、耐沸騰水性、加工性等に優れた水性塗料組成物を提供する。

【構成】 (A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400~5, 000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物；および、(B) 平均分子量1, 000~200, 000、酸価50~400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体；を含有する組成物が、第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液中において分散体を形成している水性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400～5, 000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物；および、

(B) 平均分子量1, 000～200, 000、酸価50～400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体；を含み、該カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基と該エポキシ樹脂変性物中の該第4級アンモニウムハイドロキサイド基とのモル比が1. 2～6. 0：1. 0である組成物が、第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液中において分散体を形成していることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 該カルボキシル基含有重合体(B)中のカルボキシル基が、該カルボキシル基に対して0. 2～1. 2当量のアンモニア、第1級及び第2級アミン、または無機アルカリによって中和されていることを特徴とする請求項1に記載の水性塗料組成物。

【請求項3】 更に、フェノール樹脂又はアミノ樹脂を含む請求項1に記載の水性塗料組成物。

【請求項4】 (A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400～5, 000のエポキシ樹脂1当量に対して、1. 0～1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中、5～100℃で5分～12時間反応させて、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を生成し；次に、該第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物に、

(B) 平均分子量1, 000～200, 000、酸価50～400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体を、該カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基と該エポキシ樹脂変性物中の該第4級アンモニウムハイドロキサイド基とのモル比が1. 2～6. 0：1. 0になるような量比で混合して、該第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を、第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物に転化させ；該第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物を、第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液中に分散させて分散体とする；工程を含むことを特徴とする水性塗料組成物の製造方法。

【請求項5】 (A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400～5, 000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応さ

せることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物成分；

(B) 平均分子量1, 000～200, 000、酸価50～400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体成分；及び、

(C) 第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液；を含むことを特徴とする、水性塗料キット。

10 【請求項6】 (A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400～5, 000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物成分；及び

(B) 平均分子量1, 000～200, 000、酸価50～400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体成分；を含むことを特徴とする、水性塗料キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は金属基材に対する塗料組成物に関するものである。さらに詳しくは、金属缶の内部及び外部保護皮膜として有用な水性塗料組成物に関するものである。

【0003】

30 【従来の技術】缶詰用の金属缶の内面、外面、及び金属缶に加工される金属基材には、缶の内容物による金属の腐食、缶内容物への金属の溶出、缶の外面印刷の損傷などを防止するために、各種の塗料による塗装が施されている。また、製缶工程中に生じた塗装傷の補修にも各種塗料が使用されている。従来、エポキシ樹脂とその硬化剤からなる塗料組成物やビニル系塗料組成物が、金属基材への良好な密着性、耐腐食性、フレーバ特性等に優れるため、広く使用してきた。これらエポキシ系塗料やビニル系塗料組成物は、種々の塗料成分を有機溶剤中に溶解したものである。

40 【0004】近年、有機溶剤の大気中への揮散による環境汚染、作業者の健康問題を鑑み、各種塗料組成物を、有機溶剤溶液系のものから水系のものへと転換する動きが活発である。缶用の塗料組成物においてもこの動きが見られ、たとえば特公昭63-178691号公報および特公昭59-37287号公報にみられるような、エポキシ樹脂にカルボン酸を有するアクリルポリマーをグラフトし、アルカリで中和して水に分散させた組成物、特公昭63-41934号公報および特公昭59-37026号公報にみられるような、エポキシ樹脂とカルボ

ン酸を有するポリマーの反応生成物をアルカリ中和して水に分散させた塗料組成物、特開昭63-275675号公報にみられるような、エポキシ樹脂とその硬化剤とを、カルボン酸を有するアクリルポリマーを乳化剤として用いて水に分散した組成物等が開発されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、このようにして得られた水性塗料組成物は安定性に乏しく、また、塗料成分を構成する樹脂を合成するのに、高温、長時間の反応や、制御の困難な反応条件が必要である等の問題点を有する。

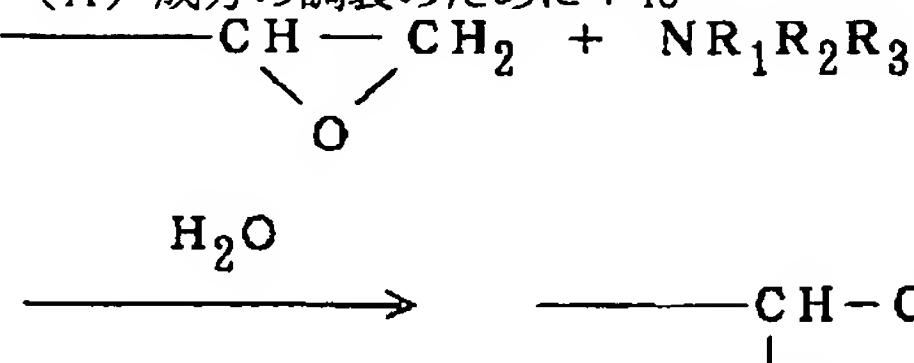
【0006】またこのために、使用することのできる塗料成分や配合比が限定され、塗膜性能、塗装性に対する多様な要求に迅速かつ容易に答えることが困難である。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、穏和な条件下で容易に合成可能な樹脂を用い、貯蔵安定性が良好で、また、塗料に求められる塗装性や塗膜性能に合わせて塗料組成物の配合を容易に変化することが可能であり、且つ、金属缶用塗料として、フレーバ性、密着性、耐沸騰水性、加工性等に優れた水性塗料組成物を提供することを目的とする。

【0008】すなわち、本発明は、(A) 一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400~5, 000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1. 1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物；および(B) 平均分子量1, 000~200, 000、酸価50~400mg/gの、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体；を含有し、該カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基と該エポキシ樹脂変性物中の第4級アンモニウムハイドロキサイド基とのモル比が1. 2~6. 0: 1. 0である組成物が、第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液中において水分散体を形成していることを特徴とする水性塗料組成物およびその製造方法を提供するものである。

【0009】本発明において(A) 成分の調製のために*



*用いられる、一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400~5, 000のエポキシ樹脂としては、公知のいずれのエポキシ樹脂も使用可能であるが、エピクロロヒドリンとビスフェノールAの付加物であるビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用することが、得られる塗膜の特性上特に望ましい。これらのビスフェノールA型エポキシ樹脂の例としては、油化シェル社製のエピコート1004、1007、1009、1010、東都化成社製のYD-017、019、020等を挙げることができる。これらは、単独または2種類以上混合して用いてもよい。本発明においては、上記のエポキシ樹脂市販品をそのまま使用することも可能であるが、これらのエポキシ樹脂を変性剤の存在下で加熱することによって変性したものを使用することも可能である。例えば、可撓性を付与するために、部分的にエポキシ基とミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸を反応させたものを用いることができる。

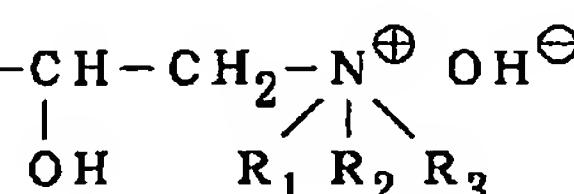
【0010】また、エポキシ当量が400以下の分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ樹脂を変性して上記に規定される範囲内の分子量に高分子量化したものを用いることも可能である。このような目的で用いることのできるエポキシ樹脂用変性剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールFのようなビスフェノール類、大豆油脂肪酸、脱水ヒマシ油、トール油脂肪酸等の植物油脂肪酸、ダイマー酸、及びこれらの混合物が挙げられる。必要に応じて、安息香酸、p-tetrahydrofuran-2-チル安息香酸等の芳香族カルボン酸を併用して変性を行うことも可能である。

【0011】本発明の水性塗料組成物の(A) 成分の調製においては、まず、上記に記載したようなエポキシ樹脂を第3級アミンと反応させてエポキシ樹脂の末端エポキシ基を第4級アンモニウムハイドロキサイド基に転化することにより、エポキシ樹脂を、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物に転化させる。

【0012】この反応を化学式で例示すると、下式のように表すことができる。

【0013】

【化1】



このような目的で使用することのできる第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、

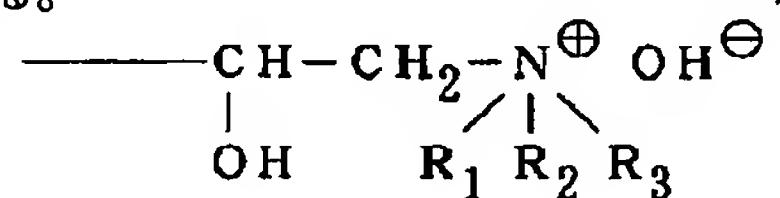
エチルメチルエタノールアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチル-3-ヒドロキシ-1-プロピルアミン、ジメチルベンジルアミン、及

び上記アミン類の混合物等が挙げられる。

【0014】これらの第3級アミンとエポキシ樹脂との反応比は、エポキシ樹脂中の1, 2-エポキシ基：第3級アミンのモル比が1. 0：1. 0～1. 1になるような範囲が望ましい。第3級アミンの量がこの範囲以下であるときは、第3級アミンがエポキシ樹脂の重合触媒として作用して過剰のエポキシ基の重合反応が生じ、反応中に反応物がゲル化しやすい。また、第3級アミンの量がこの範囲を超える場合には、過剰のアミンが生成物中に残存して、後に添加するカルボキシル基含有重合体がこの過剰アミンによって中和されてしまうために、第4級アンモニウムハイドロキサイド基を第4級アンモニウムカルボン塩基に変換する反応中に不都合を生じたり、生成物に不快なアミン臭が残ったりする。

【0015】エポキシ樹脂と第3級アミンとの第4級アノニウムハイドロキサイド基生成反応は、通常、エポキシ樹脂を適当な有機溶媒中に溶解した後、5°C～100°Cの温度範囲で行われる。温度が5°C以下の場合には、反応が進行しなかったり、反応時間に長時間を要する。また温度が100°C以上の場合には、望ましくない副反応が生じ、反応物がゲル化しやすい。

【0016】エポキシ樹脂と第3級アミンとの反応に用いられる溶媒としては、エポキシ樹脂を溶解する公知の有機溶媒のいずれも使用可能であるが、原料であるエポキシ樹脂と生成物である第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の双方を溶解するアルコール系溶媒を用いることが望ましい。このようなアルコール系溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、カルビトール、ブチルカルビトールのようなジエチレングリコール系溶媒、プロピレングリコールのモノエステル化物等が挙げられる。



* 【0017】第4級アンモニウムハイドロキサイド基の生成に要する反応時間は、用いるエポキシ樹脂、第3級アミン、有機溶媒の種類、反応物の有機溶媒中における濃度、反応温度などにより変化するが、通常、5分から12時間である。

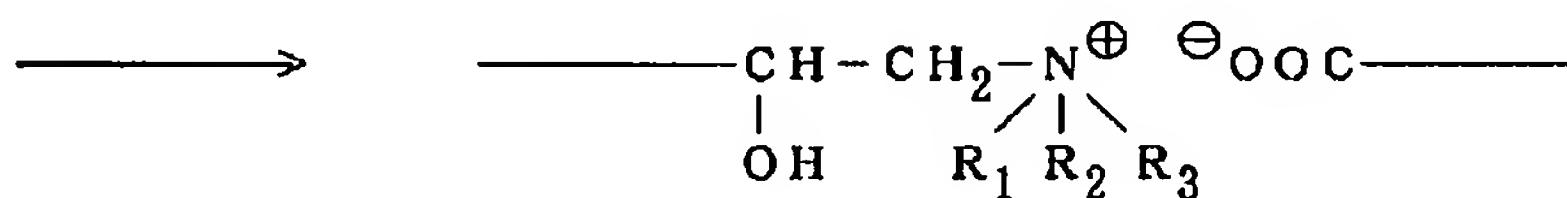
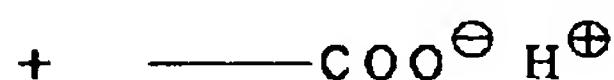
【0018】本発明の塗料組成物の(A)成分の調製の第1段階反応である第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の生成反応には水の存在が不可欠である。第4級アンモニウムハイドロキサイドの生成反応に必要な水の量は、系中に導入される水、例えば空気中の水分が反応中に反応容器中に取り込まれることによって系に取り込まれる水、又は、使用されるエポキシ樹脂、第3級アミン、溶媒中に含有される水分でも十分であるが、通常、反応に使用される第3級アミンの30重量倍以下の水を反応系に添加することが望ましい。なお、この範囲を超える量の水が反応系中に存在すると、反応が速やかに進行しない。

【0019】このようにして生成した、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物は、次いで、平均分子量1,000～200,000、酸価50～400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシリル基を有するカルボキシリル基含有重合体（B成分）と混合されることにより、第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシリル基とがイオン交換して、第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物が生成する。

【0020】この第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシル基とのイオン交換反応を化学式で例示すると、例えば以下の式で示すことができる。

30 [0 0 2 1]

【化2】



本発明において使用されるB成分である平均分子量1,000~200,000、酸価50~400mg/gの一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体の代表例としては、カルボキシル基を一分子中に少なくとも1個以上含有するアクリルモノマーとカルボキシル基を有しないアクリルモノマー、ビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。

【0022】本発明の塗料組成物のB成分の調製のために使用することができるカルボキシル基を一分子中に少

なくとも 1 個以上含有するアクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0023】また、同様の目的で用いられるカルボキシル基を有しないアクリルモノマー、ビニルモノマーとしては、上記カルボキシル基を有するアクリルモノマーと共に重合可能な公知のもののいずれもが使用可能である。代表例としては、アクリル酸、メタクリル酸のアルキルエステル化物 たとえば アクリル酸エチル アクリル

酸-n-ブチル、メタクリル酸メチル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0024】本発明の塗料組成物のB成分である一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体は、一般的なラジカル重合法によって製造される。すなわち、適当な有機溶媒中で、上記アクリルモノマー、ビニルモノマーをラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって製造することができる。この目的で用いられる有機溶媒としては、アクリルモノマー、ビニルモノマー及び生成するカルボキシル基含有重合体が可溶な溶媒のすべてが使用可能であるが、一分子中に2個の1, 2-エポキシ基を有するエポキシ樹脂から生成した一分子中に2個の第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を調製する際に用いた溶媒や、一分子中に2個の1, 2-エポキシ基を有するエポキシ樹脂から生成した一分子中に2個の第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物と相溶する溶媒であることが望ましい。このような溶媒の一例としては、エチレングリコールのモノエステル化物であるブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコール誘導体であるカルビトル、ブチルカルビトル、n-ブチルアルコール、イソプロパノールの様なアルコール類、アセトン、及びこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの有機溶媒の使用量は、得られるカルボキシル基含有重合体の固形分濃度が30~90重量%となるようにすることが望ましい。この範囲以下であると重合反応の制御が難しく、また所望の分子量を有するカルボキシル基含有重合体を得ることが難しくなる。また、この範囲以上の場合、最終的に得られる水性塗料組成物中に含有される有機溶媒の量が増大し、有機溶媒使用量の低減という目的が達せられない。

【0025】有機溶媒中におけるラジカル重合反応のほかに、本発明のB成分であるカルボキシル基含有重合体の調製においては、一般に乳化重合と呼ばれる界面活性剤を用いる水中での重合法も利用できる。

【0026】またこの他に、本発明においては、カルボキシル基を一分子中に少なくとも1個以上含有するカルボキシル重合体としては、市販のカルボキシル基を一分子中に少なくとも1個以上含有するアクリルモノマーを用いても良い。

【0027】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体の重合組成比及びカルボキシル基の含有量は、最終的に得られる塗膜の使用目的によって決定されるもので、特に限定されないが、カルボキシル基の分子中の含有量、すなわち酸価は固形分換算で50~400mg/gであることが望ましい。酸価が50mg/g以下の時は、得られる樹脂を良好に水に分散させて水性塗料組成物とすることが困難であり、また酸価が400mg/g以上であると、得られ

る塗膜の特性、特に耐水性、耐煮沸性が低下する。

【0028】また、本発明において使用される一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体の平均分子量は、1,000~200,000が望ましい。この範囲以下であると、水分散体、すなわち水性塗料組成物としたときに粘度が低く、塗装に不向きである。またこの範囲以下であると、高粘度となって塗装困難となる。

【0029】本発明における一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基重合体の添加量は、使用されるカルボキシル基の酸価ならびに分子量、得られる水性塗料組成物の所望の粘度特性、塗膜特性によって決定されるものであるが、一分子中に2個の1, 2-エポキシ基を有するエポキシ樹脂から生成したエポキシ樹脂変性物中の第4級アンモニウムハイドロキサイド基に対して、1.2~6.0モル倍であることが望ましい。この範囲以下であると、生成する第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物を安定に水に分散することが難しく、またこの範囲以上であると得られる塗膜の耐水性、耐煮沸特性が低下する。

【0030】本発明においてエポキシ樹脂より合成した第4級アンモニウムハイドロキサイドを有するエポキシ樹脂変性物と一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を含有するカルボキシル基含有重合体との反応による第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物の生成反応は、常温で両者を混合するだけで進行するが、混合と反応をより確実なものとするためには、室温~100°Cで15分から2時間、系を加熱、攪拌することがより望ましい。

【0031】また、本発明においては、エポキシ樹脂より合成した第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物と一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体とをキットの形式で別々に供給し、必要な塗装性、塗膜特性に応じた比率で、水性塗料として使用する直前に、その場で混合することも可能である。

【0032】即ち、本発明の他の態様は、(A)一分子中に2個の末端1, 2-エポキシ基を有するエポキシ当量400~5,000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1.1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物成分；及び(B)平均分子量1,000~200,000、酸価50~400mg/gの、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体成分；を含むことを特徴とする、水性塗料キットに関する。

【0033】本発明者らは、水の存在下におけるエポキシ樹脂と第3級アミンとの反応による第4級アンモニウムハイドロキサイド基生成反応が、穏和な条件下で速や

かに進行し、また得られた第4級アンモニウムハイドロキサイド基は、カルボキシル基との反応により、ハイドロキサイドイオンとカルボキシルイオンが速やかに交換して第4級アンモニウムカルボン酸塩基となることを見いだし、本発明を完結するにいたった。

【0034】すなわち、上記の第4級アンモニウムハイドロキサイド基生成反応、及び、得られた第4級アンモニウムハイドロキサイド基の第4級アンモニウムカルボン酸塩基への変換反応の反応条件は、一般に知られているエポキシ基、カルボン酸及び第3級アミンの直接反応による第4級アンモニウム塩生成反応の条件に比べ、穏和であり、短時間で進行するため、所望の水性塗料組成物を短時間に、熱エネルギー等のコストを低下して製造可能である。

【0035】上記のようにしてエポキシ樹脂より生成した第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物（A成分）は、通常の貯蔵条件で非常に安定であり、また、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体（B成分）も安定であるため、これらを別々の製剤として供給し、塗料として使用する直前に所望の塗膜特性、塗装性が得られるような割合で混合した後、水に分散して使用することも可能である。

【0036】上記のように調製された第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液は、アンモニア、第1級、第2級アミン、無機アルカリを含有する水溶液を用いて中和され、水中に分散される。本発明において用いられる中和剤である第1級、第2級アミン、無機アルカリとしては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、n-プロピルアミン、iso-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、モルホリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

【0037】これらの中和剤の添加量としては、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基に対して0.2～1.2当量が好ましい。添加量が0.2当量未満の場合には、得られた第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物を安定に水に分散することが不可能であり、また、1.2当量を超える場合には、得られる水性塗料組成物が悪臭を有したり、得られる塗膜の耐水性が低下する等の問題を生じる。また、本発明においては、中和剤の添加量をカルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基に対して0.2～1.2当量の範囲内で変化させることによって、水性樹脂組成物の構成樹脂成分の組成を大きく変化させることなく、得られた水性塗料組成物の粘度、粒径、レオロジー等を、用いる塗布方法に適した値に調節することが可能である。

【0038】本発明に係る水性塗料組成物は、上記のA成分及びB成分に加えて、更に上記のアンモニア、第1級、第2級アミン、無機アルカリを含有する水溶液をC成分として別々に供給し、水性塗料として用いる直前に、その場で混合することも可能である。

【0039】即ち、本発明の他の態様は、（A）一分子中に2個の末端1,2-エポキシ基を有するエポキシ当量400～5,000のエポキシ樹脂1当量あたり、1当量から1.1当量の範囲の量の第3級アミンを、水の存在下で、溶媒中で反応させることによって得られる、一分子中に2個の末端第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物成分；（B）平均分子量1,000～200,000、酸価50～400mg/gの、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有重合体成分；及び、（C）第1級または第2級アミンまたは無機アルカリの水溶液；を含むことを特徴とする、水性塗料キットに関する。

【0040】本発明により得られる最終的な水性塗料組成物中に含まれる水の量は、塗布方式に応じた必要な粘度に依存するものであるが、全体の25～80重量%であることが望ましい。

【0041】以上のように、本発明によれば、エポキシ樹脂より生成した第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物とカルボキシル基含有重合体との混合比、添加する水及びアンモニア、第1級、第2級アミン、無機アルカリの量などを調節することにより、塗布方式、所望の塗膜性能に応じた組成、粘度、固形分などを任意に調節することが可能である。

【0042】本発明に係る水性塗料組成物は熱的に自己硬化が可能であるが、最終的に得られる塗膜の諸特性を良好なものとするためには、硬化剤を系中に添加することがより望ましい。このような目的に使用される硬化剤としては、アミノ樹脂及びフェノール樹脂が挙げられる。アミノ樹脂としては、部分ブチル化、またメチル化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ベンゾグアナミン、ブチル化ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、部分及び完全ブチル化尿素、トリアジン誘導体及びそれらの混合物が挙げられる。

【0043】また、本発明において硬化剤として用いることのできるフェノール樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールA型レゾール樹脂、部分ブチルエーテル化フェノール樹脂等が挙げられる。また、フェノールやp-クレゾールとホルムアルデヒドとの反応生成物も、硬化剤として用いることができる。

【0044】これらの硬化剤を用いる場合には、その添加量は、水性塗料組成物の固形分に対して3～50重量

%が好ましい。この範囲以下の量の場合には、得られる塗膜の特性、特に耐熱水性が劣る場合がある。またこの範囲以上では、安定な分散体を得ることが困難である。

【0045】本発明において、上記の硬化剤は、水性塗料組成物調製段階中の任意の過程で系に添加することができるが、溶媒中でエポキシ樹脂から第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を生成した後、または溶媒中でエポキシ樹脂から調製した第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物とカルボキシル重合体とを混合して第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物を溶媒中で生成した後、アルカリ水中に分散する前に添加することが望ましい。

【0046】本発明における水性塗料組成物は、金属基材に直接、あるいは必要に応じて下塗りをした後、もしくは、金属基材を成型後、公知の方法、たとえばロールコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、塗装用刷毛などを用いて塗布することができる。塗布膜厚は、金属基材が一様にコーティングされていれば特に制限はないが、コーティングを施された金属基材の使用目的によって変化するもので、一般に1～50μmである。

【0047】本発明における水性塗料組成物は、金属基材に塗布した後、80～240℃の温度範囲で1～30分熱的に硬化させる。硬化温度がこの範囲以下であると塗膜を完全に硬化することが不可能で、金属基材の保護皮膜としての目的を達し得ない。また硬化温度がこの範囲以上であると、最終的に得られた塗膜の性能が損なわれたり、金属基材の劣化が生じる。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、穏和な条件下で容易に合成可能な樹脂を用い、貯蔵安定性が良好で、また、塗料に求められる塗装性や塗膜性能に合わせて塗料組成物の配合を容易に変化することができる、且つ、金属缶用塗料として、フレバ性、密着性、耐沸騰水性、加工性等に優れた水性塗料組成物を提供することができる。

【0049】以下の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0050】

【実施例】

(製造例1)

スチレン/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体の合成

冷却管、攪拌装置、ガス吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、n-ブトキシエタノール(ブチルセロソルブ)48.3g、n-ブタノール17g、アセトン21gを仕込んだ。次いで、スチレン49.6g、メタクリル酸

42.8g、アクリル酸エチル47.0gを添加し、窒素気流下、85℃に昇温した。ブチルセロソルブ1.4gに溶解したターシャリーブチルパーアセテート(日本油脂社製、パープチルA、純度50%)1.6gを添加し、重合を開始した。1.5時間後、さらにブチルセロソルブ1.4gに溶解したターシャリーブチルパーアセテート1.6gを加えた。更に85℃で1時間反応させた後、ブチルセロソルブ1.4gに溶解したターシャリーブチルパーアセテート1.6gを追加した。反応開始後、3.5時間経過したところで、フラスコの内温が90℃まで上昇した。この後、80℃で3時間反応後、ブチルセロソルブ26.0g、n-ブタノール41.6gを添加した後、アセトンを留去した。固体分52%、固体分換算の酸価200mg/gのスチレン/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体溶液を得た。

【0051】(製造例2)

メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体の合成_1

冷却管、攪拌装置、ガス吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、n-ブトキシエタノール(ブチルセロソルブ)40g、n-ブタノール30gを仕込んだ。次いで、メタクリル酸メチル25.1g、メタクリル酸30.7g、アクリル酸エチル44.2gを添加し、窒素気流下、80℃に昇温した。過酸化ベンゾイル0.5gを添加し、重合を開始した。

【0052】1時間後、さらに過酸化ベンゾイル0.5gを加えた。反応開始後1時間20分経過したところで、反応が始まりフラスコ内温が100℃以上になったため、加熱を止めて冷却した。さらに1時間、80℃で反応後、過酸化ベンゾイル0.5gを追加した。この後、80℃で3時間反応して、固体分60%、固体分換算の酸価200mg/gのメタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体溶液を得た。

【0053】(製造例3)

メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体の合成_2

冷却管、攪拌装置、ガス吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、n-ブトキシエタノール(ブチルセロソルブ)50g、n-ブタノール20gを仕込んだ。次いで、メタクリル酸メチル45.7g、メタクリル酸15.3g、アクリル酸エチル38.9gを添加し、窒素気流下、80℃に上昇した。過酸化ベンゾイル0.5gを添加し、重合を開始した。

【0054】1時間後、さらに過酸化ベンゾイル0.5gを加えたところで、発熱が始まりフラスコ内温が120℃以上になったため、加熱を止めて冷却した。約1時間後、内温は80℃に戻った。さらに1時間、80℃で反応後、過酸化ベンゾイル0.5gを追加した。この後、80℃で3時間反応して、固体分68%、固体分換算の酸価50mg/gのメタクリル酸メチル/アクリル

酸エチル／メタクリル酸共重合体溶液を得た。

【0055】(実施例1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコートー1007(油化シェル社製、エポキシ当量1789)40gを、n-ブトキシエタノール10gとジエチレングリコールモノエチルエーテル(カルビトール)10gの混合溶媒中に溶解した。次いで、ジメチルエタノールアミン2.0gを4.0gの水に溶解したもの添加した。室温で1.5時間攪拌したところ、反応溶液の色が透明から黄褐色に変化した。この後、製造例1で得たスチレン／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液31.6g(固体分16.4g)を添加し、50℃で1時間混合後、28%アンモニア水0.9gを溶解した水104gを添加し、攪拌した。反応生成物は、次第にアンモニアを含有する水中に分散し、ミルク状の分散液となった。

【0056】得られた水性塗料組成物の固体分含有量は約20%で、エポキシ基／第3級アミンの反応比は、1/1.01、第4級アンモニウムハイドロキサイド基に対するカルボキシル基の比は、2.4であった。

【0057】(実施例2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂YD-017(東都化成社製、エポキシ当量1800)40gをブチルセロソルブ10gとブチルカルビトール10gの混合溶媒中に溶解した。次いでジメチルエタノールアミン2.0gと水1.0gを添加し、50℃で1時間反応し、第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液を得た。この溶液に、製造例1で得たスチレン／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液33.0gを添加し、同じく50℃で1時間攪拌した。この溶液中にフェノール樹脂Procedure PR-612(ヘキスト社製、80重量%固体分のn-ブタノール溶液)16.8gを混合した後、28%アンモニア水2.0gを含有する水188.0gを添加して、薄茶色の分散液を得た。

【0058】得られた水性塗料組成物の固体分濃度は約26重量%で、エポキシ基／第3級アミンの反応比は、1.0/1.0、第4級アンモニウムハイドロキサイド基に対するカルボキシル基の比は、2.4であった。

【0059】(実施例3) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコートー1007(油化シェル社製、エポキシ当量1789)40gをn-ブトキシエタノール12gとジエチレングリコールモノエチルエーテル(カルビトール)12gの混合溶媒中に溶解した。次いで、ジメチルエタノールアミン2.0gと水4.0gを添加し、室温で90分反応し、第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を得た。次いで製造例2で得たメタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液23.2gを添加し、50℃で1時間混合した。この後、メラミン樹脂 サイメル303(三井サイアミナド社製、ヘキサメトキシメチロールメラミン)11.4gを添加した。28%アンモニア水

2.0gと水96gを添加し、攪拌して、固体分濃度32%の分散液を得た。得られた水性塗料組成物のエポキシ／第3級アミンの反応比は、1.0/1.01、第4級アンモニウムハイドロキサイド基／カルボキシル基のモル比は、1.0/2.7であった。

【0060】(実施例4) ビスフェノールA型エポキシ樹脂YD-019(東都化成社製、エポキシ当量2477)20gをブチルセロソルブ5gとカルビトール5gの混合溶媒中に溶解した。ジメチルエタノールアミン0.73gを水1.5gを溶解したものを添加し、50℃で90分反応して、第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物を得た。次いで製造例1で得たスチレン／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液16.5gを混合し、50℃で50分間攪拌した。フェノール樹脂 Procedure PR-612 3.5gを添加した後、28%アンモニア水1.36gを含む水54gを添加し攪拌することによって、分散液を得た。得られた水性塗料組成物の固体分濃度は約30%、エポキシ基／第3級アミンの反応比は1.0/1.01、第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシル基のモル比は、1.0/3.8であった。

【0061】(実施例5) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコートー1007 20gをブチルセロソルブ10g中に溶解した。ジメチルエタノールアミン1.0gと水2.0gを添加し、室温から50℃で90分間反応し、第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液を調製した。次いで製造例1で得たスチレン／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液22.2gを添加し、80℃で1時間攪拌した。次いでアンモニア水1.0gを含有する水60gを加え、水分散液を得た。得られた水性塗料組成物の固体分濃度は約30%、エポキシ基／第3級アミンの反応比は1.0/1.01、第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシル基のモル比は、1.0/2.5であった。

【0062】(実施例6)
(1) 第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液の調製
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 YD-019 400gをブチルセロソルブ150gとカルビトール150g中に溶解した。この中へ、ジメチルエタノールアミン16gと水34gを添加し、40℃で1時間反応して、固体分濃度は55.5%の第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液を得た。エポキシ基／第3級アミンの反応比は1.0/1.1であった。

【0063】(2) スチレン／メタクリル酸／アクリル酸エチル共重合体溶液の調製
攪拌装置、窒素吹き込み管、冷却装置を備えた4つ口フ

ラスコにスチレン25.2g、メタクリル酸30.7g、アクリル酸エチル44.1gとブチルセロソルブ50g、n-ブタノール50gを仕込んだ。窒素気流下、80℃に昇温後、過酸化ベンゾイル0.5gを添加し重合を開始した。80℃で30分反応後、過酸化ベンゾイル0.5gを追加した。さらに80℃で30分反応後、85℃に昇温し、過酸化ベンゾイル0.5gを添加し、さらに3時間反応して、固体分濃度63%、酸価200mg/g(固体分換算)のスチレン/メタクリル酸/アクリル酸エチル共重合体溶液を得た。

【0064】(3) 水性塗料組成物水分散液の調製

表1に示す組成で実施例6-(1)で得た第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液と実施例6-(2)で得たカルボキシル基含有重合体溶液を、室温で混合した後、直ちにアンモニア水を含む水で分散して水性塗料組成物を塗布直前に調製した(実施例6-A~D)。

【0065】それぞれの組成中の第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシル基のモル比は、表1中に示すとおりである。

【0066】(比較例1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコートー1007(油化シェル社製、エポキシ当量1789)40gをn-ブトキシエタノール10gとジエチレングリコールモノエチルエーテル(カルビトール)10gの混合溶媒中に溶解した。次いで、製造例1で得たスチレン/メタクリル酸/アクリル酸エチル共重合体溶液31.6g(固体分16.4g)、ジメチルエタノールアミン2.0gと水4.0gを添加した。室温で24時間攪拌し、28%アンモニア水0.9gを溶解した水104gを添加したが、反応生成物は、水に分散しなかった。

【0067】同じ反応を80℃で行ったところ、反応開始15分後にゲル化した。これは、エポキシ基とカルボキシル基との反応が、第3級アミン触媒によって起こったためであると考えられる。以上のように、エポキシ樹*

*脂、第3級アミン、カルボキシル基含有重合体を同時添加して第4級アンモニウムカルボン酸塩基を有するエポキシ樹脂変性物を穏和な反応条件下で得ることができなかった。

【0068】(比較例2) 実施例6-(1)で得た第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液159gと実施例6-(2)で得たスチレン/メタクリル酸/アクリル酸エチル共重合体溶液16gを混合し、水152gを添加した。

【0069】第4級アンモニウムハイドロキサイド基とカルボキシル基のモル比は1.0/1.0であった。混合物は水に分散しなかった。

【0070】(比較例3) 実施例6-(1)で得た第4級アンモニウムハイドロキサイド溶液54gと実施例6-(2)で得たスチレン/メタクリル酸/アクリル酸エチル共重合体溶液126gを混合し、水152gと28%アンモニア水14gを添加して水分散液を得た。第4級アンモニウムハイドロキサイド基/カルボキシル基のモル比は1.0/20.6であった。

【0071】(実施例7) 実施例1~5、実施例6-A、B、C、Dで得た水性塗料組成物を、厚さ0.22mm、メッキ厚2.8g/m²のブリキ板にロールコーラーを用いて塗布し、200℃で12分間硬化した。硬化塗膜の硬化程度をメチルエチルケトンを浸した綿棒で擦ることによって評価した(MEKテスト)。塗膜に欠陥が生じたときの擦った回数を硬化程度の尺度とした。

【0072】耐煮沸性は、130℃のオートクレーブ中に30分間サンプルを封入し、目視で変化を観察することで評価した。

【0073】また比較例3で得た水性塗料組成物も同様に硬化を行い、特性評価を行った。

【0074】結果を表2にまとめる。

【0075】

【表1】

表 1

	6-A	6-B	6-C	6-D
実施例6-1(第4級アンモニウムハイドロキサイド基を有するエポキシ樹脂変性物の溶液)(g)	108	126	144	155
(固体分(g))	60	70	80	86
実施例6-2(St/MAA/EA共重合体溶液)(g)	63	47	32	22
(固体分(g))	40	30	20	14
第4級アンモニウムハイドロキサイド基/COOH基モル比	1.0/5.9	1.0/3.8	1.0/2.2	1.0/1.4
アンモニア水(28%)(g)	7	5	2	1
水(g)	162	160	158	156

【表2】

(10)

特開平8-311390

17

18

表 2

	MEKテスト	煮沸テスト
実施例1	>100変化なし	変化なし
実施例2	>100変化なし	変化なし
実施例3	>100変化なし	変化なし
実施例4	>100変化なし	変化なし
実施例5	>100変化なし	変化なし
実施例6-A	>100変化なし	変化なし
実施例6-B	>100変化なし	変化なし
実施例6-C	>100変化なし	変化なし
実施例6-D	>100変化なし	変化なし
比較例3	2回で損傷	白化

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C 09 D 161/20
201/08

識別記号

P H K
P D H

庁内整理番号

F I

C 09 D 161/20
201/08

技術表示箇所

P H K
P D H